

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-29032

(43) 公開日 平成6年(1994)2月4日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

H01M 8/02  
8/10

E 9062-4K  
9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数2 (全3頁)

(21) 出願番号 特願平4-180977

(22) 出願日 平成4年(1992)7月8日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 岡 良雄

大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 坂本 健

大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜及びその製造法

(57) 【要約】

【構成】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜。

【効果】 高分子電解質膜を取り付けた装置の運転中に生じるイオン交換樹脂の膨潤、収縮の繰り返しに起因する高分子電解質膜の破損を防止し、高分子電解質膜の寿命、ひいてはそれを取り付けた固体高分子燃料電池や水電解装置などの寿命が延びる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜。

【請求項2】 延伸により作製された高分子多孔膜にイオン交換樹脂の溶液を含浸させ、次いで溶媒を除去することを特徴とする高分子電解質膜の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池、水電解装置などに用いる高分子電解質膜であって、装置の運転状況の繰り返し変化に対する破損のない高分子電解質膜及びその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池及び水電解装置などに用いる高分子電解質膜は、エネルギー効率の改善が求められており、そのためには高分子電解質膜の膜抵抗を低減する必要がある、そこで膜厚の減少が図られている。しかし、膜厚が薄くなると必然的に強度が低下するので、電解質膜を固体高分子型燃料電池や水電解装置に組み込む際に破れたり、組み込んだ後に膜の両側の圧力差によって膜が破裂したり、膜周辺の封止部分が裂けたりすることがある。

【0003】 このような損傷を防ぐため、高分子電解質膜及びその製造技術として特公平1-57693号は、イオン交換樹脂を織布に埋め込む方法を提案している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来の織布などを補強材として用いた高分子電解質膜は、織布の繊維とイオン交換樹脂との界面にはがれが生じることがあり、その結果、イオン交換樹脂の脱落によって高分子電解質膜に穴があいてしまうなどの問題があった。

【0005】 その原因は以下の様に考えられる。イオン交換樹脂は水分の含有量の変化により膨潤及び収縮を起こす。一方、高分子電解質膜の補強材として用いられる織布は、このイオン交換樹脂の膨潤、収縮に対して、これを抑制する働きをし、織布の繊維とイオン交換樹脂の界面に応力が加わる。従って、水電解装置および固体高分子型燃料電池などのように、運転状況（出力など）が繰り返し変動する装置内では、上記応力の繰り返し発生により、界面に剥離が生ずるものと考えられる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、たとえイオン交換樹脂の含水量の変化が繰り返し生じても破損しない高分子電解質膜を開発すべく検討を続けた結果、本発明を完成するに至った。本発明の要旨は、延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜、および延伸により作製された高分子多孔膜にイオン交換樹脂の溶液を含浸させ、次いで溶媒を除去することを特

徴とする高分子電解質膜の製造方法にある。

【0007】 本発明において用いる高分子多孔膜は以下のようにして作製されたものである。フッ素樹脂（たとえば、ポリテトラフルオロエチレンなど）またはその他の樹脂（たとえば、ポリプロピレン、ポリエチレンなど）を特公昭42-13560号や特公昭51-18991号の様に結晶融点以下の温度で少なくとも一軸方向に延伸し、次いで延伸状態のまま結晶融点以上に加熱することにより3次元の網目構造の、本発明で用いる高分子多孔質とする。本発明の高分子電解質膜に用いる多孔質膜の好ましい膜厚は、10~200 $\mu$ m、好ましい平均孔径は、0.1~10 $\mu$ m、好ましい気孔率は、50~95%である。

## 【0008】

【作用】 延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜は、装置運転中の運転状況の繰り返し変化などに起因して生じる高分子電解質膜の破損を防ぐことができる。その理由は、必ずしも明らかでないが以下の通りであると考えられる。

【0009】 延伸により作製された高分子多孔膜は、3次元的な網目構造を有するため、どの方向に対しても伸縮性がある。従って延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子電解質膜は、イオン交換樹脂の膨潤、収縮に応じて伸縮するので、イオン交換樹脂と高分子多孔膜の界面でののはがれが生じにくくなり、高分子電解質膜の破損が防止される。

【0010】 また、2軸延伸により作製した多孔膜を用いると、3次元的な網目構造がさらに発達しているため、2軸延伸により作製された高分子多孔膜と該多孔膜の少なくとも孔内に含有されたイオン交換樹脂とからなる高分子多孔膜はイオン交換樹脂の膨潤、収縮に応じてより大きく伸縮するから、イオン交換樹脂と高分子多孔膜の界面でののはがれが一層生じにくくなり、高分子電解質膜の破損を防止する効果が増大する。

【0011】 本発明の高分子電解質膜は、好ましくはイオン交換樹脂の溶液を高分子多孔膜に含浸させ、その後乾燥させ、イオン交換樹脂を高分子多孔膜に定着させて製造する。溶剤は、イオン交換樹脂の種類に応じて選択すればよく、たとえば実施例で使用したパーフルオロカーボンスルホン酸の場合、イソプロパノールなどの溶剤が好ましく用いられる。

【0012】 溶剤中のイオン交換樹脂の濃度は、通常1~5%である。あまり濃度が低いと、必要な量のイオン交換樹脂を高分子多孔質膜に含有させるのに、含浸、乾燥工程を繰り返さなければならず、一方濃度が高すぎると、溶液の粘度が高くなって、含浸操作が面倒になり、あるいは、多孔質膜の内部まで溶液が十分浸透しない。

【0013】 乾燥温度も溶剤の種類に応じて適宜選択す

ればよく、必要なら減圧で乾燥してもよい。

【0014】乾燥後の高分子多孔質膜中のイオン交換樹脂の量は、多孔質膜 1 g 当たり 1 ~ 100 g、好ましくは 10 ~ 40 g である。

【0015】

【実施例】

#### 実施例 1

(I) ポリテトラフルオロエチレンを延伸して作製した多孔膜 (平均孔径 1  $\mu\text{m}$ 、膜厚 50  $\mu\text{m}$ 、多孔率 90%) に、パーフルオロカーボンスルホン酸 [ナフィオン (Nafion, 登録商標)、デュポン (DuPont) 社] のイソプロピルアルコール 5 重量% 溶液 (アルドリッチ・ケミカル (Aldrich Chemical) 社) を含浸させ、60℃ で乾燥させた。(II) この後、140℃ で 5 分間、膜を熱処理した。ピンホールがなくなるまで (I) と (II) の操作を繰り返した (5 回)。

【0016】次に、この膜を 1 N 硫酸中に 60 ~ 70℃ で 1 時間浸漬した後、60 ~ 70℃ で純水中に 1 時間浸漬して、イオン交換樹脂の側鎖の末端基を -SO<sub>3</sub>H に変換した。

【0017】比較例 1

補強用織布として、200 デニールのポリテトラフルオロエチレンマルチフィラメントを横糸とし、200 デニールのポリテトラフルオロエチレンマルチフィラメントを縦糸として 2.5 メッシュに絡み織りしたものをを用いた。この補強用織布に、(I) 5 重量% のナフィオン溶液 (アルドリッチ・ケミカル社製) を含浸させ、60℃ で乾燥させた。(II) この後、140℃ で 5 分間熱処理した。ピン

ホールがなくなるまで (I) と (II) の操作を、膜厚が 50  $\mu\text{m}$  になるまで繰り返した (5 回)。ピンホールは見られなかった。

【0018】次に、この膜を 1 N 硫酸中に 60 ~ 70℃ で 1 時間浸漬した後、60 ~ 70℃ で純水中に 1 時間浸漬し、イオン交換樹脂の側鎖の末端基を -SO<sub>3</sub>H に変換した。

【0019】実施例 1 及び比較例 1 で得られた膜それぞれを、「膨潤サイクルテスト」に付した。その結果、実施例 1 ではテスト後ピンホールは見られなかったが、比較例 1 の膜では 20% にピンホールが発生した。

【0020】「膨潤サイクルテスト」は以下のように行う。高分子電解質膜を直径 6 cm の円形に切り、外周部 (直径 5 cm) のところに O-リングを乗せ、ドーナツ状押え具で上下から挟み、押え具の 6 箇所をボルト/ナットで固定し、90℃ の純水中に 5 分間浸漬した後に取り出し、100℃ で 5 分間乾燥させる。この浸漬乾燥工程をを 10 回繰り返した後、イオン交換樹脂の脱落による穴の有無を目視により観察し、かつ膜の一方の面より加圧した場合の他方の面への空気のもれの有無を観察して、ピンホールの有無を評価する。

【0021】

【発明の効果】本発明の高分子電解質膜は、それを取り付けた装置の運転中に生じるイオン交換樹脂の膨潤、収縮の繰り返しに起因する高分子電解質膜の破損を防止する効果がある。従って、固体高分子型燃料電池や水電解装置などの分野で利用すると効果的である。

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the macromolecule porosity film produced by extension and this porous film -- at least -- a hole -- the polyelectrolyte film which consists of ion exchange resin contained inside.

[Claim 2] The manufacturing method of the polyelectrolyte film characterized by infiltrating the solution of ion exchange resin into the macromolecule porosity film produced by extension, and subsequently removing a solvent.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is polyelectrolyte film used for a polymer electrolyte fuel cell, water electrolysis equipment, etc., and relates to the polyelectrolyte film without the breakage to repeat change of the operation situation of equipment, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is necessary, as for the polyelectrolyte film used for a polymer electrolyte fuel cell, water electrolysis equipment, etc., to reduce the membrane resistance of the polyelectrolyte film for that purpose by calling for the improvement of energy efficiency, and reduction in thickness is achieved there. However, since reinforcement will fall inevitably if thickness becomes thin, in case an electrolyte membrane is built into a polymer electrolyte fuel cell or water electrolysis equipment, it may be torn, or after incorporating, the film may explode by the differential pressure of membranous both sides, or the closure part of the film circumference may split.

[0003] In order to prevent such damage, JP,1-57693,B has proposed the approach of embedding ion exchange resin at a fabric as the polyelectrolyte film and its manufacturing technology.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Peeling may arise in the interface of the fiber of textile fabrics, and ion exchange resin, consequently the polyelectrolyte film using the conventional textile fabrics etc. as reinforcing materials had the problem of a hole opening on the polyelectrolyte film according to omission of ion exchange resin.

[0005] The cause is considered as follows. Ion exchange resin causes swelling and contraction by change of the content of moisture. On the other hand, the textile fabrics used as reinforcing materials of the polyelectrolyte film serve to control this to swelling of this ion exchange resin and contraction, and stress joins the fiber of textile fabrics, and the interface of ion exchange resin. Therefore, within the equipment with which operation situations (output etc.) are changed repeatedly, it is thought according to repeat generating of the above-mentioned stress like water electrolysis equipment and a polymer electrolyte fuel cell that exfoliation arises in an interface.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of continuing examination that the polyelectrolyte film which will not be damaged even if change of the moisture content of ion exchange resin arises repeatedly should be developed. the macromolecule porosity film with which the summary of this invention was produced by extension, and this porous film -- at least -- a hole -- the solution of ion exchange resin is infiltrated into the polyelectrolyte film which consists of ion exchange resin contained inside, and the macromolecule porosity film produced by extension, and it is in the manufacture

approach of the polyelectrolyte film characterized by subsequently removing a solvent.

[0007] The macromolecule porosity film used in this invention is the following, and is made and produced. Like JP,42-13560,B or JP,51-18991,B, fluororesins (for example, polytetrafluoroethylene etc.) or other resin (for example, polypropylene, polyethylene, etc.) is extended to at least 1 shaft orientations at the temperature below a crystalline melting point, and let it be the macromolecule porosity used by this invention of the network structure of a three dimension by subsequently to beyond a crystalline melting point heating with an extension condition. The thickness with the desirable porous membrane used for the polyelectrolyte film of this invention is [ 0.1-10 micrometers and the desirable porosity of 10-200 micrometers and a desirable average aperture ] 50 - 95%.

[0008]

[Function] the macromolecule porosity film produced by extension and this porous film -- at least -- a hole -- the polyelectrolyte film which consists of ion exchange resin contained inside can prevent breakage of the polyelectrolyte film which originates in repeat change of the operation situation under equipment operation etc., and is produced. It is thought that the reason is as being the following although it is not necessarily clear.

[0009] Since the macromolecule porosity film produced by extension has the three-dimension-network structure, it is elastic to every direction. therefore, the macromolecule porosity film produced by extension and this porous film -- at least -- a hole -- since the polyelectrolyte film which consists of ion exchange resin contained inside is expanded and contracted according to swelling of ion exchange resin and contraction -- peeling in the interface of ion exchange resin and the macromolecule porosity film -- being generated -- being hard -- breakage of the polyelectrolyte film is prevented.

[0010] Moreover, if the porous film produced by biaxial extension is used, since the three-dimension-network structure will be further developed, Swelling the macromolecule porosity film produced by biaxial extension and this porous film -- at least -- a hole -- ion exchange resin the macromolecule porosity film which consists of ion exchange resin contained inside Since it expands and contracts more greatly according to contraction, the effectiveness of peeling in the interface of ion exchange resin and the macromolecule porosity film arising further, and preventing breakage of the polyelectrolyte film in \*\*\*\* increases.

[0011] Preferably, the macromolecule electrolysis film of this invention infiltrates the macromolecule porosity film, dries the solution of ion exchange resin after that, and ion exchange resin is fixed to the macromolecule porosity film, and it manufactures it. In the case of the perfluorocarbon sulfonic acid used in the example, solvents, such as isopropanol, are used preferably that what is necessary is just to choose a solvent according to the class of ion exchange resin.

[0012] The concentration of the ion exchange resin in a solvent is usually 1 - 5%. Sinking in and a desiccation process must be repeated, on the other hand, if concentration is too high, the viscosity of a solution will become high, sinking-in actuation will become troublesome, or a solution does not permeate enough making macromolecule porous membrane contain the ion exchange resin of a complement, if concentration is not much low to the interior of porous membrane.

[0013] That what is necessary is just to also choose drying temperature suitably according to the class of solvent, if , you may dry by reduced pressure.

[0014] 1-100g per 1g of porous membrane of amounts of the ion exchange resin in the macromolecule porous membrane after desiccation is 10-40g preferably.

[0015]

[Example]

The 5 % of the weight solution (Aldrich chemical (Aldrich Chemical) company) of isopropyl alcohol of perfluorocarbon sulfonic acid [Nafion (Nafion, trademark) and E. I. du Pont de Nemours & Co. (DuPont)] was infiltrated into the porous film (1 micrometer of average

apertures, 50 micrometers of thickness, 90% of porosity rates) which extended and produced example 1 (I) polytetrafluoroethylene, and it was dried at 60 degrees C. (II) The film was heat-treated for 5 minutes at 140 degrees C after this. Actuation of (I) and (II) was repeated until the pinhole was lost (5 times).

[0016] Next, after this film was immersed at 60-70 degrees C into 1-N sulfuric acid for 1 hour, it was immersed into pure water at 60-70 degrees C for 1 hour, and the end group of the side chain of ion exchange resin was changed into -SO<sub>3</sub>H.

[0017] What made 200-denier polytetrafluoroethylene multifilament the weft and carried out textile as textile fabrics for example of comparison 1 reinforcement involving 25 meshes by using 200-denier polytetrafluoroethylene multifilament as warp was used. The (I) 5 % of the weight Nafion solution (Aldrich chemical company make) was infiltrated into these textile fabrics for reinforcement, and they were dried at 60 degrees C. (II) It heat-treated for 5 minutes at 140 degrees C after this. Actuation of (I) and (II) was repeated until thickness was set to 50 micrometers, until the pinhole was lost (5 times). The pinhole was not seen.

[0018] Next, after this film was immersed at 60-70 degrees C into 1-N sulfuric acid for 1 hour, it was immersed into pure water at 60-70 degrees C for 1 hour, and the end group of the side chain of ion exchange resin was changed into -SO<sub>3</sub>H.

[0019] Each film obtained in the example 1 and the example 1 of a comparison was given to the "swelling cycle test." Consequently, although the pinhole after a test was not seen in the example 1, the pinhole occurred to 20% by the film of the example 1 of a comparison.

[0020] A "swelling cycle test" is performed as follows. It cuts circularly, O ring is put on the place of the periphery section (diameter of 5cm), it inserts from the upper and lower sides with a doughnut-like presser-foot implement, and six places of a presser-foot implement are fixed with a bolt/nut, the polyelectrolyte film is taken out with a diameter of 6cm after being immersed for 5 minutes into 90-degree C pure water, and it is made to dry for 5 minutes at 100 degrees C. After repeating this immersion desiccation \*\*\*\*\* 10 times, the existence [ air / to the field of another side at the time of observing the existence of the hole by omission of ion exchange resin by viewing, and pressurizing from one membranous field ] of a leak is observed, and the existence of a pinhole is evaluated.

[0021]

[Effect of the Invention] The polyelectrolyte film of this invention is effective in preventing swelling of the ion exchange resin produced during operation of the equipment which attached it, and breakage of the polyelectrolyte film resulting from the repeat of contraction. Therefore, it is effective if it uses in fields, such as a polymer electrolyte fuel cell and water electrolysis equipment.

---

[Translation done.]